

24.07.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 7 月 2 5 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 1 6 8 4 0  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 2 1 6 8 4 0 ]

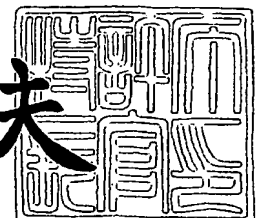
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社リケン

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 RK-0481

【あて先】 特許庁長官 殿

【提出日】 平成14年 7月25日

【国際特許分類】 F02F 5/00  
C08G 73/10  
C08G 77/455

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県柏崎市北斗町 1 - 3 7 株式会社リケン柏崎事業  
所内

【氏名】 村松 暁

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県柏崎市北斗町 1 - 3 7 株式会社リケン柏崎事業  
所内

【氏名】 井上 茂夫

【特許出願人】

【識別番号】 000139023

【氏名又は名称】 株式会社リケン

【代理人】

【識別番号】 100080012

【弁理士】

【氏名又は名称】 高石 橘馬

【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009324

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9706821

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ピストンリング

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方の側面に、固体潤滑材を分散させた耐熱性材料からなる皮膜を有する内燃機関用のピストンリングにおいて、前記耐熱性材料がポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなることを特徴とするピストンリング。

【請求項2】 請求項1に記載のピストンリングにおいて、前記固体潤滑材は無機化合物、無機単体及びフッ素樹脂の少なくとも一種からなり、前記固体潤滑材の平均粒径が $0.1\sim 20\mu\text{m}$ であることを特徴とするピストンリング。

【請求項3】 請求項2に記載のピストンリングにおいて、前記固体潤滑材は二硫化モリブデン、二硫化タングステン、窒化ホウ素、黒鉛、ポリ四フッ化エチレン、及び四フッ化エチレン・パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とするピストンリング。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のピストンリングにおいて、前記固体潤滑材の含有率が前記皮膜全体の5～80質量%であることを特徴とするピストンリング。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のピストンリングにおいて、ピストンリング母材の表面に厚さ $3\sim 120\mu\text{m}$ の窒化層が形成されていることを特徴とするピストンリング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低摩擦係数の樹脂皮膜を被覆した内燃機関用ピストンリングに関する。

【0002】

【従来の技術】

内燃機関では、燃焼室における燃料の爆発によりピストンの往復動が繰り返さ

れ、それに伴いピストンのピストンリング溝とピストンリングとの間で衝突が繰り返される。爆発により、ガソリンエンジンのトップリング付近の温度は250℃近くまで上昇し、ディーゼルエンジンにおいてはさらに高温まで上昇すると考えられる。このような高温下でピストンリングによって叩かれると、アルミニウム合金からなるピストンのピストンリング溝表面は疲労破壊し、表面剥離を生じてアルミニウム小片が脱落する。さらに脱落したアルミニウム合金片、又は脱落により現れた清浄表面のアルミニウム合金がピストンリング側面に凝着する現象が起こる。これをアルミニウム凝着と呼んでいる。このアルミニウム凝着が進むとピストンリングがピストンリング溝に固着してしまい、ピストンリングのシール性能が損なわれて、高圧の燃焼ガスが燃焼室からクランク室へ流出するブローバイといわれる現象が起こり、エンジン出力の低下を招く。また、オイルシール機能も失われるため、オイル消費の増加を招く。

#### 【0003】

アルミニウム凝着によるこのようなトップリング溝とトップリングとの間の固着を防止するために、ピストン材であるアルミニウム合金とトップリングとを直接接触させないようにする方法が従来から多数提案されている。

#### 【0004】

ピストン側の対策としては、特開昭63-170546号に開示されているように、ピストンリング溝部に陽極酸化処理（アルマイト処理）を施し、更にその微細孔中に潤滑性物質を充填する方法が挙げられる。アルマイト処理によりピストンリング溝表面に酸化アルミニウムを主成分とする硬質の酸化皮膜が生成するため、アルミニウム粉の脱落が防止され、ピストンリングへの凝着が発生しなくなる。しかしながら、ピストンへのアルマイト処理はコストが高いという欠点がある。

#### 【0005】

ピストンリング側の対策としては、実開昭60-82552号や特開昭62-233458号に開示されている方法が挙げられる。前者はピストンリング側面にリン酸塩皮膜や四三酸化鉄皮膜を形成し、その上に二硫化モリブデン、黒鉛、炭素、窒化ホウ素等の固体潤滑材を分散させた四フッ化エチレン樹脂又はオキシベンゾイルポリエステル樹脂等の耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜を形成するものであり、後者は、二硫化

モリブデン等の固体潤滑材をエポキシ系樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリイミド等の耐熱樹脂中に分散させた皮膜をピストンリング側面に形成するものである。固体潤滑材である二硫化モリブデンの含有率は60～95質量%が望ましく、また固体潤滑材自らが劈開することによりピストンリング溝とピストンリング側面との間の摩擦係数を低減している。しかしながら、皮膜の基材である耐熱性樹脂が柔らかいため、固体潤滑材により摩耗が緩和されても摩耗を完全に抑制することはできない。このため、初期におけるアルミニウム凝着対策には効果があるものの耐久性が不十分である。特に高出力エンジンでは、高温と強い叩かれとにより比較的短期間で樹脂皮膜が摩滅してしまい、ピストンリング溝のアルミニウム合金とピストンリング側面とが接触するようになりアルミニウム凝着が進行する。

#### 【0006】

特開平9-184079号は、耐久性向上を目的とした皮膜を開示している。リン酸マンガ皮皮膜を下地皮膜として下地表面の粗さを従来に比べ大きくし、更に分散させる二硫化モリブデン粒子の大きさを1～2  $\mu\text{m}$ とすることにより、リン酸マンガ皮皮膜の凹部に二硫化モリブデン粒子が堆積するようにして、皮膜のアルミニウム凝着防止効果を長期間にわたり可能にしたものである。しかしながら、リン酸マンガ皮皮膜の凸部が早期にアルミニウムと接触することになるので、耐久性は向上するが、アルミニウム凝着防止効果が低いという問題がある。

#### 【0007】

アルミニウム凝着対策として従来皮膜に使われてきたバインダーは主にポリアミドイミド (PAI) である。ポリアミドイミドは耐熱性と柔軟性とを併せ持つ優れた樹脂であるが、極性分子であるため吸湿性が高い。そのため、エンジン内で炭化水素系燃料の燃焼により生成する水蒸気と高温で接触することにより吸湿するおそれがある。吸湿したポリアミドイミドは、吸湿前と比べて機械的強度、柔軟性、下地との間の密着性等が著しく劣るため、ポリアミドイミドをバインダーとする皮膜はエンジン内における高温下での激しい叩かれと摺動とにより容易に破壊され、または剥離し、皮膜が摩滅する。ポリイミド (PI) についても同様である。このように、従来の樹脂皮膜が十分な耐久性を持たなかったのはバインダ

一の吸湿による可能性がある。

【0008】

また、ポリアミドイミドやポリイミドは有機高分子化合物であるため高温では酸化や分解を受けやすい。そのため、燃焼温度の高いエンジンでは耐久性が劣るという問題があり、エンジンの高出力化や厳しい排ガス規制への対応を目的としたピストンリングのハイトップ化に伴うピストンリング温度の上昇に対応できないおそれがある。

【0009】

一方、近年有機化合物と無機化合物双方の長所を併せ持つ材料として、有機無機ハイブリッド材料が注目されている。特開2001-240670号は、末端にカルボキシル基（-COOH）又は酸無水物基を有するポリアミドイミドにアルコキシシランをグラフト化して調製したシラン変性ポリアミドイミド樹脂を熱処理することにより、ポリアミドイミド本来の柔軟性や伸長性を維持しつつ機械的強度や耐熱性が向上したポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料が得られることを開示している。また、Polymer Preprint, Japan Vol.49, No.14 (2000)には、このポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の吸湿率が、単なるポリアミドイミドの吸湿率よりも低いことが記載されている。さらにプラスチックエージ, Mar.2002, 130-132、及びPolymer Preprint, Japan Vol.50, No.11 (2001)には、ピロメリット酸とオキサジアニリンから構成されるポリアミック酸の側鎖にメトキシシランをグラフト化させて調製したシラン変性ポリアミック酸を熱処理することにより、単なるポリイミドよりも破断強度と引っ張り弾性率が著しく高いポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料が得られることが記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、耐熱性及び機械的強度が高く、吸湿性が低い材料をバインダーとする固体潤滑材分散皮膜をピストンリング側面に形成することにより、長期に亘り高いアルミニウム凝着防止効果を持続するピストンリングを提供することである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、従来の樹脂皮膜において耐熱性材料として使われてきたポリアミドイミド又はポリイミドを、ポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一方からなる耐熱性材料で置き換えることにより、樹脂皮膜の耐熱性、機械的強度、及び下地との間の密着性が向上するとともに吸湿性が低下し、これにより樹脂皮膜の摩耗速度を遅らせることができ、長期に亘りピストンリング側面へのアルミニウム凝着を防止することを発見し、本発明に想到した。

## 【0012】

すなわち、少なくとも一方の側面に、固体潤滑材を分散させた耐熱性材料からなる皮膜を有する本発明の内燃機関用のピストンリングは、前記耐熱性材料がポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなることを特徴とする。

## 【0013】

固体潤滑材は無機化合物、無機単体及びフッ素樹脂の少なくとも一種からなり、固体潤滑材の平均粒径が $0.1\sim 20\mu\text{m}$ であるのが好ましく、具体的には固体潤滑材は二硫化モリブデン、二硫化タングステン、窒化ホウ素、黒鉛、ポリ四フッ化エチレン、及び四フッ化エチレン・パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種であるのが好ましい。また固体潤滑材の含有率は皮膜全体の $5\sim 80$ 質量%であるのが好ましい。

## 【0014】

上記皮膜を有するピストンリングは、ピストンリング母材の表面に厚さ $3\sim 120\mu\text{m}$ の窒化層が形成されていてもよい。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

## [1] ピストンリング母材

ピストンリング母材は特に限定されないが、耐久性に優れた材料からなるのが好ましい。好ましい材料としては、鋼、マルテンサイト系ステンレス鋼、オース



テナイト系ステンレス鋼、高級鋳鉄、チタン合金等が挙げられる。またピストンリング母材には、予め窒化、リン酸塩化、めっき等の処理がされていてもよい。

#### 【0016】

##### [2] 樹脂皮膜

樹脂皮膜は、ポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなる耐熱性材料と、耐熱性材料に高度に分散した固体潤滑材粒子とを含有する。

#### 【0017】

##### (1) 耐熱性材料

耐熱性材料はポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなり、バインダーとして樹脂皮膜を構成する。ハイブリッド材料とは金属酸化物と有機材料が複合化された、いわゆる有機無機ハイブリッド材料を意味し、有機化合物と無機化合物との単なる混合物ではなく、合成段階から分子レベルで両者を複合化したものである。ハイブリッド材料としてはシラン変性樹脂（ポリアミドイミド及び／又はポリイミドとグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物とを反応させて得られるシラン変性樹脂等）を熱処理し、シランを二酸化ケイ素に酸化させた材料等が挙げられる。耐熱性材料として有機無機ハイブリッド材料を使用した皮膜は、吸湿性が低く、耐熱性、機械的強度及び下地との間の密着性が高く柔軟性に富むため、皮膜の耐久性が高い。耐久性に優れた皮膜を得るためには、ハイブリッド材料に含まれる二酸化ケイ素の比率が0.2～30質量%であるのが好ましい。0.2質量%未満では吸湿性低減効果と機械的強度向上効果とが得にくく、30質量%を超えると皮膜が脆く叩かれにより剥離しやすい。

#### 【0018】

##### (2) 固体潤滑材

固体潤滑材は無機固体潤滑材及びフッ素樹脂をそれぞれ単独で、又は併用して用いる。無機固体潤滑材は皮膜の摺動の際に自らが劈開することにより皮膜の摩擦係数を低下させるため、これらを分散させた皮膜は耐摩耗性が高く、長期に亘りアルミニウム凝着を防止することができる。無機固体潤滑材としては二硫化モ

リブデン、黒鉛、二硫化タングステン、窒化ホウ素等の無機化合物、及び黒鉛等の無機単体が挙げられる。

#### 【0019】

フッ素樹脂は他の物質との間の反応性が低く、またフッ素樹脂同士の反応性も低い、摩擦係数が低く固体潤滑材としての機能を有する。好ましい例としては、四フッ化エチレン ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) の重合体で直鎖分子であるポリ四フッ化エチレン (PTFE)、四フッ化エチレン・パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂 (PFA) 等が挙げられる。ポリ四フッ化エチレン (PTFE) はフッ素樹脂の中でも特に固体潤滑機能が優れており、摩擦係数が低い。また、フッ素樹脂は延展性を有するため叩かれと摺動とにより摺動面に広がりやすい。このためフッ素樹脂を分散させた皮膜は耐摩耗性が高い。特にフッ素樹脂含有率が高いとフッ素樹脂の延展により生成した薄膜が皮膜全体を覆うため、摩擦係数がより低く耐久性に優れた皮膜となり、耐アルミニウム凝着効果をさらに長期に亘り持続させることができる。

#### 【0020】

固体潤滑材の平均粒径は $0.1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ よりも小さいと固体潤滑材としての機能が低く、 $10\mu\text{m}$ よりも大きいと皮膜から脱落しやすく、皮膜の摩滅を早める。

#### 【0021】

##### (3) その他

本発明のピストンリングに使用する樹脂皮膜は、樹脂硬化剤、三酸化アンチモン等の強化材が適宜添加されていても良い。

#### 【0022】

### [3] ピストンリングの作製

#### (1) 前処理

ピストンリング母材に窒化処理、界面活性剤処理等の前処理を適宜行うのが好ましい。窒化処理は、母材表面に硬質の窒化層を形成するので、ピストンリング外周面の耐摩耗性を向上させ、また相手材であるアルミニウム合金製のシリンダーとの間の耐スカッフ性を向上させることができる。窒化処理は、ガス窒化、イ

オン窒化、塩浴窒化、浸硫窒化等の方法を用いることができる。窒化層の厚さは 3 ~ 120  $\mu\text{m}$  に形成するのが好ましい。3  $\mu\text{m}$  よりも薄いと十分な耐摩耗性が得られず、120  $\mu\text{m}$  よりも厚いとピストンリングが折損しやすくなる。

#### 【0023】

窒化処理を施した後、必要に応じてアルカリ、炭化水素等により脱脂を行い表面の油分を除去する。脱脂後必要に応じて酸洗い、リン酸塩処理等の前処理を施しても良い。

#### 【0024】

##### (2) ハイブリッド材料の調製

ハイブリッド材料は公知の方法により調製することができる。例えばシラン変性樹脂の場合、特開2001-240670号、プラスチックエージ, Mar. 2002, 130-132、Polymer Preprint, Japan Vol. 50, No. 11 (2001)等に記載の方法を好ましく用いることができる。例えばテトラメトキシシラン部分縮合物とグリシド（グリシドール）との脱アルコール反応によりグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物を作製し、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を分子末端に有するポリアミドイミド及び／又はポリイミドとグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物を反応させることによりシラン変性ポリアミドイミド及び／又はポリイミド樹脂を得ることができる。

#### 【0025】

これらのシラン変性ポリアミドイミド及びシラン変性ポリイミドはシランカップリング剤としても作用する。シランはポリアミドイミド分子中に過不足なく均一に存在しているので、ピストンリングに特別な前処理を施さなくてもピストンリングと固体潤滑皮膜との間に強固な密着を得ることができる。

#### 【0026】

##### (3) 塗布液の調製

N-メチル-2-ピロリジノンの主成分とする溶剤にポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及び／又はポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料を溶解したワニスと、固体潤滑材又は固体潤滑材の分散液とを混合して、固体潤滑材分散ワニス（塗布液）を調製する。この際、固体潤滑材の添加量は乾燥後におけ

る皮膜質量の5～80質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましい。5質量%よりも低いと摩擦係数を充分低減できないため皮膜が摩耗しやすく、80質量%よりも高いと耐熱性材料が固体潤滑材を充分に保持できないため、固体潤滑材が脱落しやすく、結果として耐摩耗性に劣る皮膜となる。

#### 【0027】

##### (4) 樹脂皮膜の形成

調製した塗布液をピストンリングの上下面の少なくとも一方の面に塗布する。ピストンリング溝とピストンリングとの間の衝突により生じるアルミニウム凝着をより効果的に防止するためには、ピストンリングの両側面又はピストンリング全体に塗布するのが好ましい。また耐アルミニウム凝着性を補強する観点からは、摩耗の特に激しい部位のみに塗布してもよい。例えば叩かれ摩耗の激しいピストンリングの下面のみに塗布液を塗布してもよい。

#### 【0028】

塗布方法としては、スプレーコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、ロールコーティング、静電塗装、印刷等の公知の方法を用いるのが好ましい。塗り斑の発生を抑え、溶剤の除去効率を向上させる観点からは、スプレーコーティングを用いるのがより好ましい。また、塗布効率が高く環境汚染が少ないという観点からは、スクリーン印刷等の印刷法を用いるのがより好ましい。

#### 【0029】

塗布後硬化処理を行って皮膜を形成する。硬化条件は耐熱性材料樹脂の種類によって異なるが、ポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料を耐熱性材料とする皮膜の場合、170～300℃で、30～120分間加熱して行うのが好ましい。硬化温度が170℃よりも低いと硬化反応が充分に行われなため耐熱性材料本来の機械的強度と耐吸湿性とが得られず、300℃よりも高いと生成した皮膜が酸化分解してしまう。また、硬化処理時間が30分よりも短いと硬化反応が充分に行われなため耐熱性材料本来の機械的強度と耐吸湿性とが得られず、120分よりも長いとそれ以上に皮膜の硬化反応は進まないため、時間とエネルギーが無駄になる。

## 【0030】

樹脂皮膜は厚さ3～40 $\mu\text{m}$ に形成するのが好ましく、5～15 $\mu\text{m}$ に形成するのがより好ましい。3 $\mu\text{m}$ 未満では耐摩耗性が不足し、40 $\mu\text{m}$ を超えるとピストンリング溝への装着が困難になる。

## 【0031】

以上のようにバインダーとしてポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなる耐熱性樹脂を用い、少なくともピストンリングの側面に、固体潤滑材を耐熱性樹脂に分散させた皮膜を形成することにより、ピストンリングとピストンリング溝との間で発生するアルミニウム凝着の防止に有効なピストンリングを得ることができる。

## 【0032】

## 【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

## 【0033】

実施例1

## (1) 前処理

マルテンサイト系ステンレス鋼からなるトップリングをガス窒化法により表面を窒化処理した後、市販のアルカリ脱脂液により脱脂を行った。次いで水洗を行い、その後充分に乾燥させた。

## 【0034】

## (2) 塗布液の調製

N-メチル-2-ピロリドンとキシレンを質量比80:20で混合した溶剤にポリアミドイミド及び二酸化ケイ素の濃度が30質量%となるようにシラン変性ポリアミドイミド樹脂を溶解したワニス（荒川化学工業（株）製、コンポセランH901）に、固体潤滑材として、平均粒径が5 $\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン及び平均粒径が4 $\mu\text{m}$ の黒鉛を固形分中の含有率がそれぞれ30質量%及び10質量%になるように添加し、充分に攪拌して固体潤滑材が均一に分散した塗布液を調製した。次にN-メチル-2

-ピロリドンとキシレンとを主成分とする混合液で希釈、攪拌し、スプレー用の塗布液を作製した。

### 【0035】

#### (3) 樹脂皮膜の形成

得られた塗布液を前処理したトップリングの片側面にスプレー法により塗布した後、250℃で1時間の硬化処理を行い固体潤滑材が分散したポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料からなる樹脂皮膜を形成した。皮膜組成及び硬化処理後における皮膜の厚さを表1に示す。

### 【0036】

#### 実施例 2

N-メチル-2-ピロリドンとキシレンを質量比80：20で混合した溶剤にポリイミド及び二酸化ケイ素の濃度が18質量%となるようにシラン変性ポリイミド樹脂を溶解したワニス（荒川化学工業（株）製、コンポセランH800）を用い、硬化処理温度を300℃とした以外は実施例1と同様にしてトップリングの片側面に塗布液を塗布し、硬化処理を行い固体潤滑材が分散したポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料からなる樹脂皮膜を形成した。皮膜組成及び硬化処理後における皮膜の厚さを表1に示す。

### 【0037】

#### 実施例 3

熱処理後におけるポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料とポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の質量比が1：1となるように、実施例1で使用したシラン変性ポリアミドイミド樹脂と実施例2で使用したシラン変性ポリイミド樹脂をN-メチル-2-ピロリドンとキシレンを質量比80：20で混合した溶剤に溶解したワニスを用い、硬化処理温度を300℃とした以外は実施例1と同様にしてトップリングの片側面に樹脂皮膜を塗布し、硬化処理を行い固体潤滑材が分散したポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料との混合材料からなる樹脂皮膜を形成した。皮膜組成及び硬化処理後における皮膜の厚さを表1に示す。

### 【0038】

比較例 1

## (1) 前処理

マルテンサイト系ステンレス鋼からなるトップリングをガス窒化法により表面を窒化処理した後、市販のアルカリ脱脂液により脱脂を行った。次いで水洗を行い、十分に乾燥した後、さらにトリクロロエチレンにより洗浄を行った。

【0039】

## (2) 樹脂皮膜の形成

ポリアミドイミドに二硫化モリブデンと黒鉛を主成分とする固体潤滑材を分散させた市販の固体潤滑材分散樹脂液（河邑研究所製、デフリックHMB-2）をトップリングの片側面にスプレー法により塗布した後、190℃で1時間の硬化処理を行って樹脂皮膜を形成した。皮膜組成及び硬化処理後における皮膜の厚さを表1に示す。

【0040】

比較例 2

耐熱性材料としてポリアミドイミドを用いた以外は実施例1と同様にしてトップリングの片側面に樹脂皮膜を形成した。皮膜組成及び硬化処理後における皮膜の厚さを表1に示す。

【0041】

比較例 3

耐熱性材料としてポリイミドを用いた以外は実施例3と同様にしてトップリングの片側面に樹脂皮膜を形成した。皮膜組成及び硬化処理後における皮膜の厚さを表1に示す。

【0042】

比較例 4

耐熱性材料としてポリアミドイミドとポリイミドの混合物（質量比1：1）を用い、硬化処理温度を300℃とした以外は実施例1と同様にしてトップリングの片側面に樹脂皮膜を塗布した。皮膜組成及び硬化処理後における皮膜の厚さを表1に示す。

【0043】

【表 1】

	耐熱性材料	樹脂皮膜固形分中の割合 (質量%)		皮膜厚さ (片面) ( $\mu\text{m}$ )	
		MoS <sub>2</sub>	黒鉛	A	B
実施例 1	PAI-SiO <sub>2</sub>	30	10	10	9
実施例 2	PI-SiO <sub>2</sub>	30	10	10	10
実施例 3	PAI-SiO <sub>2</sub> + PI-SiO <sub>2</sub> (質量比 1 : 1)	30	10	11	10
比較例 1	PAI	不明	不明	10	8
比較例 2	PAI	30	10	9	9
比較例 3	PI	30	10	9	10
比較例 4	PAI + PI (質量比 1 : 1)	30	10	10	10

注) Aは作製後すぐに凝着試験に使用し、Bは吸湿試験後に凝着試験に使用した。

## 【0044】

## 吸湿試験

実施例 1～実施例 3 及び比較例 1～比較例 4 で作製したトップリングを、皮膜形成前に温度25℃、相対湿度30%の恒温槽中で24時間保管した後、電子天秤により秤量した。このときの質量を $m_1$ とする。次に、塗布液を塗布した後に温度25℃、相対湿度30%の恒温槽中で24時間保管した後、電子天秤により秤量した。このときの質量を $m_2$ とする。 $m_2$ の測定終了後に各トップリングを温度50℃、相対湿度90%の恒温槽中で24時間保管した後、電子天秤により秤量した。このときの質量を $m_3$ とする。以下の計算式に従って皮膜の吸湿率  $a$  を計算した。

$$a = 100 \times (m_3 - m_2) / (m_2 - m_1)$$

## 【0045】

## 密着性試験

実施例 1～実施例 3 及び比較例 1～比較例 4 に記載のトップリングと同一の素



材を用い、かつ同一の処理により皮膜を形成した30 mm×30 mm×1 mmの平板を24時間煮沸し、100℃で充分乾燥させ、24時間室温で放置した後、碁盤目テープ試験により皮膜の密着性を測定した。

#### 【0046】

##### アルミニウム凝着試験

図1に示すアルミニウム凝着試験機を用いて実施例1～実施例3及び比較例1～比較例4で作製したトップリングのアルミニウム凝着試験を行った。アルミニウム凝着試験は、ピストン材2に熱電対5を挿入し、温度コントローラー4で制御しながらヒーター1により加熱したピストン材2を上下に往復動させ、樹脂皮膜を形成したトップリング3の側面を叩き、さらに、トップリング3を一定速度で回転させて摺動を与えることにより行った。ピストン材はJIS AC8A(T6)製で、直径100 mmの円盤とし、外径75 mmのトップリングを使った。トップリング外周における回転速度は3.3 mm/s、叩き時の面圧は0.57 MPa、叩きサイクルは3.3 Hzとした。また、潤滑油は使用しなかった。

#### 【0047】

##### 吸湿試験結果

実施例1～実施例3及び比較例1～比較例4で作製した表1に記載のトップリングを使った吸湿試験の結果を表2に示す。

#### 【0048】

ポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料、ポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びこれらの混合材料をバインダーとした皮膜はポリアミドイミド、ポリイミド及びこれらの混合物をバインダーとした皮膜よりも明らかに吸湿率が低いことがわかる。

#### 【0049】

【表 2】

トップリング	吸湿率 (%)
実施例 1	0.83
実施例 2	0.78
実施例 3	0.77
比較例 1	1.64
比較例 2	1.75
比較例 3	1.55
比較例 4	1.58

【0050】

## 密着性試験結果

実施例 1～実施例 3 及び比較例 1～比較例 4 で作製したトップリングと同様の方法で皮膜を形成した平板の密着性試験結果を表 3 に示す。

【0051】

【表 3】

試料	剥離数 (100個中の数)
実施例 1	0
実施例 2	0
実施例 3	0
比較例 1	27
比較例 2	15
比較例 3	30
比較例 4	24

【0052】

## アルミニウム凝着試験結果

実施例 1～実施例 3 及び比較例 1～比較例 4 で作製した表 1 に記載のトップリ

ングを使った凝着試験において、凝着が発生するまでの叩き回数を図2に示す。

図2に示すように、ポリアミドイミド、ポリイミド及びポリアミドイミド+ポリイミドをバインダーとする固体潤滑材分散皮膜を形成した比較例1～比較例4のリングよりも、PAI-SiO<sub>2</sub>ハイブリッド材料、PI-SiO<sub>2</sub>ハイブリッド材料及びこれらの混合材料をバインダーとする固体潤滑材分散皮膜を形成した実施例1～実施例3のリングの方が耐アルミニウム凝着性が高いことが明らかである。

#### 【0053】

また、比較例1～比較例4のリングでは、吸湿後における凝着までの叩き回数（耐アルミニウム凝着性）が吸湿前の1/2から2/3に低下したのに対し、実施例1～実施例4のリングでは、吸湿による耐アルミニウム凝着性の低下はほとんど認められなかった。従って、実施例1～実施例4のリングは比較例1～比較例4のリングに比べ耐水性に優れているといえる。

#### 【0054】

##### 【発明の効果】

本発明のピストンリングは、機械的強度及び柔軟性に優れ、吸湿性が低いポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料、ポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びこれらの混合材料を固体潤滑材分散皮膜のバインダーとして用い、この固体潤滑材分散皮膜をピストンリングの少なくとも一方の側面に有する。そのため、トップリング溝とトップリングとの間で発生するアルミニウム凝着を防止、又は遅らせる効果が従来のアルミニウム凝着防止皮膜よりも大きい。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 凝着試験機を示す概略断面図である。

【図2】 各樹脂皮膜付きトップリングの凝着発生までの叩き回数との関係を示すグラフである。

##### 【符号の説明】

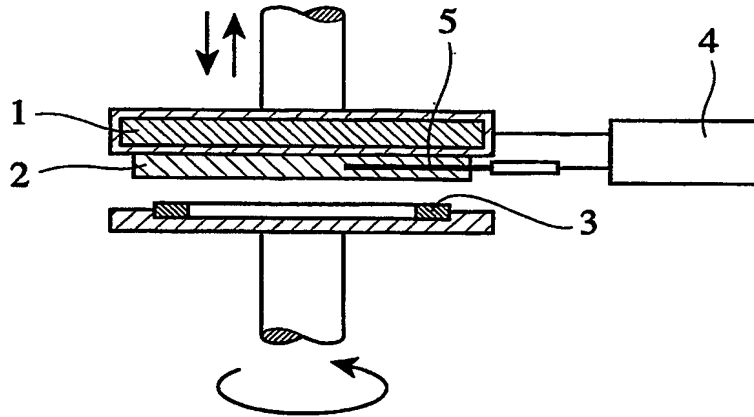
- 1・・・ヒーター
- 2・・・ピストン材
- 3・・・ピストンリング
- 4・・・温度コントローラー

5 . . . 熱電対

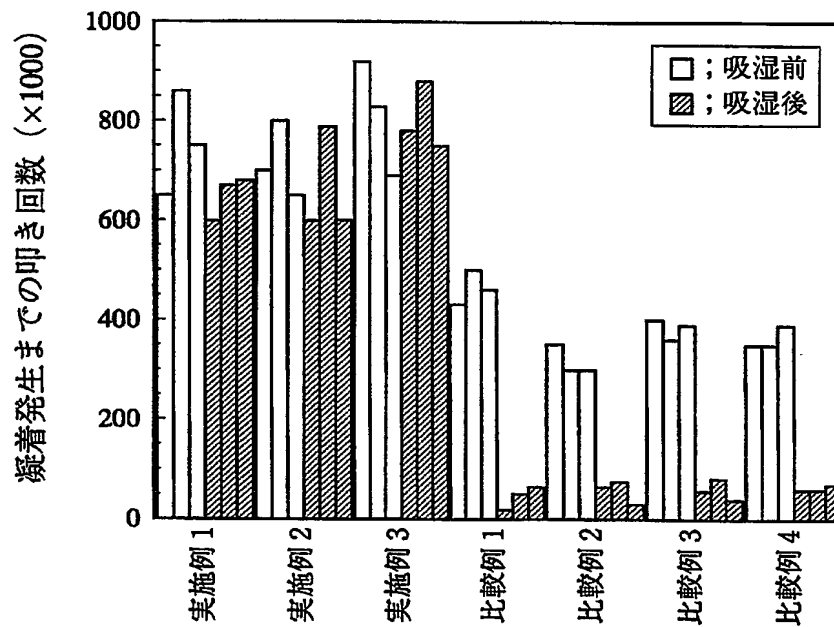
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性及び機械的強度が高く吸湿性が低い材料を耐熱性材料とする固体潤滑材分散皮膜をピストンリング側面に形成することにより、長期に亘り高いアルミニウム凝着防止効果を持続するピストンリングを提供する。

【解決手段】 内燃機関用のピストンリングにおいて、少なくとも一方の側面に固体潤滑材を分散させた耐熱性材料からなる皮膜を有し、耐熱性材料がポリアミドイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料及びポリイミド-二酸化ケイ素ハイブリッド材料の少なくとも一種からなる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 1 6 8 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 3 9 0 2 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区九段北1丁目13番5号

氏 名

株式会社リケン